



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 192 991**

⑫ Número de solicitud: 200200598

⑮ Int. Cl.7: **C07C 51/235**

C07C 51/285

B01J 29/04

C01B 39/08

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **04.03.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2003**

Fecha de la concesión: **16.07.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2005**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2005

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia
Universidad Politécnica de Valencia-CTT
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Mifsud Grau, María;
Iborra Chornet, Sara;
Renz, Michael y
Corma Canos, Avelino**

⑳ Agente: **No consta**

② Título: **Un procedimiento para la conversión de aldehidos usando un tamiz molecular y uso del tamiz molecular como catalizador en el procedimiento.**

③ Resumen:

Un procedimiento para la conversión de aldehidos usando un tamiz molecular y uso del tamiz molecular como catalizador en el procedimiento.

Un procedimiento para la conversión de aldehidos que comprende poner en contacto un aldehido con agua oxigenada y con un catalizador, en condiciones de oxidación, caracterizado porque el catalizador es un tamiz molecular con poros de un diámetro de al menos 0,52 mm y tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de

$(\text{Sn}_x\text{Ti}_y\text{Si}_{1-x-y-z}\text{Ge}_z)\text{O}_2$

donde

x es una fracción molar del estaño y tiene un valor entre 0,001 y 0,1;

y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1; y

z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08.

ES 2 192 991 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Un procedimiento para la conversión de aldehidos usando un tamiz molecular y uso de tamiz molecular como catalizador en el procedimiento.

5 **Campo de la técnica de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos de conversión mediante oxidación, de aldehidos a ésteres, a ácidos y a los productos de hidrólisis de los ésteres utilizando un catalizador y H_2O_2 acuosa como oxidante y al uso de tamices moleculares en tales procedimientos de conversión.

10 **Estado de la técnica anterior a la invención**

Los fenoles sustituidos, especialmente los derivados con un 4 alcoxi sustituyente, son sustancias importantes en la química orgánica porque son productos intermedios para la fabricación de medicamentos, agroquímicos y tintes. Son útiles como inhibidores de polimerización para monómeros del tipo vinilo y estabilizadores para poliésteres así como también antioxidantes para alimentos y cosméticos. Hay interés considerable por la síntesis de tales productos en la industria y academia. Véase, por ejemplo Caproiu, M. T.; Banciu, A. A.; Olteanu, E. RO 105090, 1994; Saito, T.; Hirayama, T.; Sakagushi, S. JP 08151343, 1996; Schwabe, K.; Redslob, J.; Breitfeld, D.; Zeisig, R.; Tschiersch, B.; Wohlrab, W.; Wozniak, K. D.; Bayer, C.; Nowak, C.; et al. DD 287482, 1991. Una estrategia para la síntesis de estos fenoles consiste en la reacción de Baeyer Villiger con los aldehidos correspondientes (Krow G. Org. React. 1993, 43, 251).

En general, esta reacción se lleva a cabo utilizando perácidos orgánicos como agentes oxidantes. El ácido metacloroperbenzoico (Godfrey, I. M.; Sargent, M. V.; Elix, J. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1353-1354.), así como también el ácido monopersuccínico (Anoune, N.; Hannachi, H.; Lantéri, P.; Longeray, R.; Arnaud, C. *J. Chem. Ed.* 1998, 75, 1290-1293.) dieron rendimientos de buenos a excelentes del fenol correspondiente en el caso del *orto*-anisaldehido y el isómero *para*. El *meta*-anisaldehido se transforma predominantemente en ácido *meta*-anísico. El inconveniente de un perácido orgánico como oxidante es que implica costes elevados y medidas de seguridad durante su almacenamiento y su manejo, y produce por lo menos una molécula de ácido como producto de desecho.

El agua oxigenada acuosa sería un buen agente oxidante ya que es más segura y produce sólo agua como subproducto. Sin embargo no es suficientemente reactiva y requiere la activación por un catalizador. La activación se puede lograr con catalizadores de selenio, y así el 4 metoxifenol puede ser obtenido a partir del aldehido correspondiente con un rendimiento excelente (Syper, L. *Synthesis* 1989, 167-172). Sin embargo, en este caso son necesarias cantidades considerables de catalizador, que se tiene que recuperar y reciclar o desechar, ya que tan sólo se obtienen 12 ciclos por centro activo durante 30 horas de tiempo de reacción.

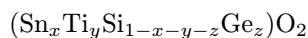
La oxidación de aldehidos con H_2O_2 puede ser catalizada también por ácidos Bronsted. El agua oxigenada, activada por el ácido sulfúrico en metanol como disolvente, produce 4-metoxifenol con un rendimiento excelente. Sin embargo, para ello son necesarias condiciones anhidras y agua oxigenada altamente concentrada ya que se considera que la reacción procede vía el peroxihemiacetal que es inestable en presencia de agua (Matsumoto, M.; Kobayashi, H.; Hotta, Y. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4740-4741). Estas condiciones anhidras de la reacción provocan costes adicionales en medidas de seguridad dado que el agua oxigenada concentrada es potencialmente explosiva.

Por otra parte, la oxidación de Baeyer Villiger con agua oxigenada en ácido fórmico es menos adecuada para la producción de fenoles ya que se ha desarrollado para la oxidación general de aldehidos a ácidos carboxílicos (Dodd, R. H.; Le Hyaric, M. *Synthesis* 1993, 295-297). La presente invención tiene por objeto superar los inconvenientes del estado de la técnica más arriba definidos mediante un procedimiento en el que permite el uso de agua oxigenada como agente oxidante y el uso de catalizadores que proporcionan conversiones altas y son fácilmente reciclables y que, además, permite que, variando sencillamente las condiciones de reacción, se puede elegir como producto principal final diversos productos como por ejemplo el aril formiato o el fenol sustituido.

Descripción de la invención

La presente invención consigue los objetos más arriba mencionados mediante un procedimiento para la conversión de aldehidos que comprende poner en contacto un aldehido, como pueden ser 4-metoxibenzaldehido, 2-metoxibenzaldehido, 4-propoxibenzaldehido, 4-metilbenzalaldehido, benzaldehido y 3,4-dimetoxibenzaldehido, con agua oxigenada y con un catalizador en condiciones de oxidación, carac-

terizándose el procedimiento porque el catalizador es un tamiz molecular con poros de un diámetro de al menos 0,52 nm y tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



donde

x es una fracción molar del estaño y tiene un valor entre; 0,001 y 0,1,

y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1; y

z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08.

Este procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C y durante un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas. La relación molar de agua oxigenada a aldehído puede estar comprendida entre 0,1 y 3.

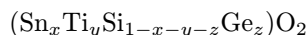
De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, pueden convertirse aldehídos en formiatos o ácidos. Particularmente, el procedimiento permite convertir aldehídos aromáticos en aril formiatos y/o directamente en los productos de hidrólisis que son el ácido fórmico y un fenol con sustituyentes. Cambiando las condiciones de la reacción, el éster se puede saponificar durante el proceso al alcohol correspondiente.

Tamices moleculares adecuados que pueden usarse como catalizadores en el procedimiento son tamices moleculares correspondientes a la fórmula general más arriba especificada en la que z e y tienen el valor cero. Asimismo, pueden emplearse tamices moleculares que corresponden a dicha fórmula general, que presentan el difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

Los tamices moleculares basados en zeolitas con poros, formados por anillos con 12 o más tetraedros, como por ejemplo zeolita Beta y que contienen estaño son especialmente adecuados como catalizadores en la reacción más arriba descrita. Estos tamices moleculares tienen una estructura tridimensional microporosa con por lo menos unidades tetraédricas de SiO₂ y de SnO₂, y desde el punto de vista cristalográfico tienen una sistema regular de poro o poros.

También son utilizables los tamices moleculares mesoporosos ordenados englobados por la fórmula general arriba definida, como por ejemplo los que tienen una estructura de MCM-41, en los que el valor de y así como el valor de z pueden ser cero, o con una estructura de MCM-48, o con una estructura de HMS o de SBA-15.

La presente invención también se refiere a un método para usar un tamiz molecular con poros de un diámetro de al menos 0,52 nm y que tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



donde

x es una fracción molar del estaño y tiene un valor entre 0,001 y 0,1;

y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1; y

z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08;

en cuyo método dicho tamiz molecular se usa como catalizador en una reacción de conversión de un aldehído en presencia de agua oxigenada, para obtener un producto de reacción seleccionado entre ésteres correspondientes a dicho aldehído, ácidos correspondientes a dicho aldehído, y fenoles como productos de hidrólisis del éster correspondiente. Las condiciones del procedimiento y los tamices moleculares específicos que se usan de acuerdo con este método, pueden ser los anteriormente descritos en relación con las características del procedimiento de la presente invención.

Los tamices moleculares que pueden emplearse de acuerdo con la presente invención, pueden prepararse mediante un proceso de cristalización hidrotérmico en el que una mezcla de reacción se prepara combinando las fuentes del estaño, de silicio, un agente orgánico director de estructura, opcionalmente germanio, opcionalmente titanio, opcionalmente agua oxigenada y agua. Las fuentes de silicio incluyen,

aunque no son limitantes, a la sílice coloidal, la sílice amorfa, la sílice pirogénica, gel de sílice y tetraalquilortosilicato. Las fuentes de estaño incluyen los halogenuros del estaño, los alcóxidos de estaño, los óxidos de estaño, el estaño metálico, estannatos alcalinos, estannatos alcalinoterreos y a los compuestos organometálicos de estaño, sin ser estos ejemplos limitantes. Una fuente preferida es el tetracloruro de estaño. Los ejemplos de alcóxidos de estaño incluyen butóxido de estaño, etóxido de estaño y propóxido de estaño. Los agentes orgánicos directores de estructura incluyen iones de tetraalquilamonio tal como el ion de tetraetilamonio, compuestos aza-policíclicos tal como 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano; iones de dialquildibencilamonio tal como el ion de dimetil-dibencilamonio y iones de bis-piperidinio tal como el ion de 4,4'-trimetilen-bis-(N-bencil-N-metilpiperidinio), sin ser estos limitantes. Estos iones se pueden emplear como hidróxidos o halogenuros. Las fuentes de germanio incluyen los halogenuros de germanio, los alcóxidos de germanio y los óxidos de germanio, sin ser estas limitantes. Finalmente, las fuentes de titanio incluyen alcóxidos de titanio y halogenuros de titanio. Alcóxidos de titanio preferidos son tetraetóxido de titanio, isopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio.

Como agentes de movilización del SiO_2 se usa iones hidróxido o iones fluoruro. La síntesis se lleva a cabo en un sistema hidrotermal a temperaturas entre 120 y 195°C y durante tiempos entre 12 horas y 25 días. Una vez cristalizado el material, se separan los sólidos de los líquidos, y los sólidos se lavan con agua hasta pH alrededor de 9. Finalmente el sólido seco se calcina en aire o en N_2 seguido por aire a temperaturas entre 400 y 700°C con el fin de eliminar el componente orgánico.

Un tamiz molecular preferido en esta memoria corresponde al de la zeolita Beta y a sus posibles polimorfos individuales o combinados. En el caso de la zeolita Beta, el difractograma de rayos X presenta al menos los picos e intensidades presentados en la Tabla A. Las intensidades presentadas en la Tabla A son intensidades relativas que se obtiene relacionando la intensidad de cada pico (1) con la de la línea más fuerte (1_0). La intensidad se calcula mediante la ecuación $100 \times 1/1_0$ y viene representada por vs, s, m y w, donde éstos se definen como: vs = 80 - 100; s = 60 - 80; m = 15 - 60 y w = 0 - 15.

TABLA A

Θ	d (Å)	Intensidad Relativa
7.22	12.23	m
7.76	11.38	s
21.54	4.12	m
22.57	3.94	vs
22.96	3.87	w
25.45	3.50	w
27.00	3.30	w
29.00	3.08	w
29.65	3.01	m
30.60	2.92	w

La zeolita sintetizada se activa para la adsorción o reacciones catalíticas generalmente por calcinación del tamiz molecular a una temperatura entre 300°C y 1000°C durante un tiempo generalmente entre 1 y 10 horas. Como se ha dicho, los tamices moleculares descritos arriba tienen una actividad muy buena como catalizadores para la oxidación de aldehídos a formatos o ácidos, o a los productos de la hidrólisis del éster. Los ejemplos de aldehídos que se pueden usar en el proceso, incluyen aldehídos alifáticos, aldehídos α,β -insaturados, y aldehídos aromáticos, pero sin limitarnos a estos. Ejemplos específicos son 2-metoxibenzaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 4-metilbenzalaldehído, benzaldehído, 4-

propooxibenzaldehído y 3,4-dimetoxibenzaldehído.

El proceso implica poner el aldehído en contacto con un catalizador (como se describe arriba) y con agua oxigenada en condiciones de oxidación. Las condiciones de oxidación para el proceso instantáneo incluyen una temperatura entre 20 y 150°C y un tiempo de contacto entre 10 min. y 24 horas. Como se ha indicado anteriormente, se utiliza como agente oxidante agua oxigenada en una solución en agua del 3 % al 70 % en peso, preferiblemente una solución al 35 % en peso. Esta reacción puede llevarse a cabo con o sin disolvente. En el caso de que se desee el uso de un disolvente, disolventes preferidos son acetonitrilo, dioxano, y tolueno. Asimismo, el proceso puede llevarse a cabo o en reactor tipo batch o en un reactor, continuo. Cuando se opera en modo de batch, el catalizador, el aldehído, opcionalmente un disolvente, y el H₂O₂ se mezclan en un reactor adecuado preferiblemente agitando la mezcla a la temperatura deseada durante un tiempo entre 10 minutos y 24 horas. La relación molar H₂O₂/aldehído puede variar entre 3 y 0.1 y preferiblemente entre 1 y 0.3. En el modo continuo, el catalizador se puede usar en lecho fijo, lecho ebulente, lecho móvil, o en cualquier otra configuración conocida. Cuando se usa un lecho fijo, el aldehído y el agua oxigenada se pueden pasar en dirección de abajo a arriba o de arriba hacia abajo del lecho catalítico. El H₂O₂ y el aldehído se pueden inyectar separadamente o pueden ser mezclados antes, y después inyectados en el reactor.

Independientemente del modo como se introduzcan los reactivos y del tipo de lecho usado, los reactivos fluyen por el reactor con una velocidad espacial entre 0.01 y 50 h⁻¹ para asegurar el tiempo de contacto adecuado entre los reactivos y el catalizador. Finalmente, independientemente si se usa el modo de batch o un proceso continuo, los productos, los reactivos y algún subproducto formado son separados por métodos bien conocidos en el arte.

Realizaciones de la invención

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar características relacionadas con la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de semillas para la zeolita beta usadas para la preparación de una zeolita Beta con Sn

En un reactor se disolvieron 1.85 gramos de AlCl₃ * 6 H₂O en 4.33 gramos de agua. A esta solución se añadieron 45.24 gramos de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) (solución acuosa con 35 % en peso). Después, se añadieron 40 gramos de tetraetilortosilicato (TEOS) y se agitó la mezcla hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se había evaporado. La composición final del gel fue la siguiente:

SiO₂: 0.28 TEA₂O: 0.02 Al₂O₃: 6.5 H₂O

La solución obtenida fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon®, calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 3 días con agitación. El producto fue recuperado por centrifugación, lavado con agua destilada y secado a 100°C. El producto mostró la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana al 90 %.

La muestra de la zeolita beta del párrafo anterior fue desaluminada tratando 1 gramo de la zeolita con 60 gramos de HNO₃ (60 % en peso) a 80°C durante 24 horas. El sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua y secado a 100°C. La cristalinidad de este producto fue de un 70° y la relación Si/Al fue determinada por análisis elemental y fue mayor de 2000.

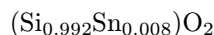
Ejemplo 2

Síntesis de un silicato de estaño con la estructura de una zeolita Beta

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 32.99 gramos de TEAOH (35 % en peso). Después de 90 minutos, se añadió una solución de 0.43 gramos de SnCl₄ * 5 H₂O (98 %) en 2.75 gramos de agua y se agitó la mezcla hasta evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A la solución decolorada se añadió 3.2 gramos de ácido fluorhídrico (48 % en peso) y se obtuvo una pasta viscosa. Finalmente, se añadió una suspensión de 0.36 gramos de semillas desaluminadas de zeolita beta, preparadas según Ejemplo 1, en 1.75 gramos de agua. La composición final del gel viene representada por la formula siguiente:

SiO₂: 0.27 TEA₂O: 0.008 SnO₂: 0.54 HF: 7.5 H₂O

La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon[®], calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 11 días con agitación. Después de 11 días se recuperó el producto por filtración. Por medio de la difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana a un 95 %. El análisis elemental dio un contenido en estaño de 1.62 % en peso. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad. La formula empírica del material calcinado y anhidro fue la siguiente:

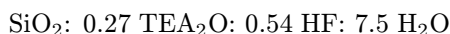


Este producto se denominó muestra A.

Ejemplo 3

Síntesis de una zeolita Beta pura sílice

En un reactor se mezclaron 30 gramos de TEOS y 32.99 gramos de TEAOH (35 % en peso). Se agitó la mezcla hasta evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A la solución se añadieron 3.2 gramos de ácido fluorhídrico (48 % en peso) y se obtuvo una pasta viscosa. Finalmente, se añadió una suspensión de 0.36 gramos de semillas desaluminadas de zeolita beta, preparadas según Ejemplo 1, en 1.75 gramos de agua. La composición final del gel viene representada por la formula siguiente:



La pasta fue transferida a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon[®], calentada a 140°C y dejada reaccionar durante 24 horas con agitación. Después de 24 horas se recuperó el producto por filtración. A través de difracción de rayos X se demostró que el producto tenía la estructura de una zeolita beta con una cristalinidad cercana al 100 %. El producto fue calcinado a 580°C durante 3 horas y mantuvo su cristalinidad.

Este producto se denominó muestra C.

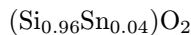
Ejemplo 4

Síntesis de un tamiz molecular mesoporoso de silicato de estaño

En un reactor se mezcló una solución acuosa de hidróxido de hexa-decil-trimetilamonio (C_{16}TAOH), una solución de hidróxido de tetrametilamonio, y una solución acuosa de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Después de obtener una solución homogénea se añadió la sílice con agitación continua. La composición final fue la siguiente:



El gel homogéneo fue transferido a un autoclave de acero inoxidable con las paredes interiores protegidas por Teflon[®] calentada a 135°C y dejada reaccionar durante 24 horas sin agitación. Se recuperó el producto resultante por filtración, se lavó y se secó durante 24 horas a 60°C. El orgánico ocluido se eliminó calentando el sólido a 540°C durante una hora en flujo de nitrógeno y a continuación durante 6 horas en aire. El sólido obtenido presenta un modelo típico de una estructura MCM-41 en la difracción por rayos X. Análisis elemental dio un contenido en estaño de un 7.1 % en peso. La formula empírica del material calcinado y anhidro fue:



Este producto se denominó muestra D.

Ejemplo 5

Muestra B es una zeolita comercial suministrada por Zeolyst con el código VALFOR CP811BL-25 (Si/Al = 13). Las muestras de A a D se ensayaron para la oxidación selectiva del 4-metoxibenzaldehído al 4-metoxifenol formiato y los productos de hidrólisis correspondientes el 4-metoxifenol y el ácido fórmico según el procedimiento siguiente. En un matraz, se añadieron 50 mg de catalizador a una solución de 0.5 g de aldehído, agua oxigenada acuosa (35 % en peso) en pequeño exceso (1.5 equivalentes) y dioxano (3.0 g) como disolvente. Se calentó el matraz a 80°C y después de 7 horas se determinó la conversión y la selectividad al 4-metoxifenil formiato (1a) y al 4-metoxifenol (2a). Las actividades y las selectividades obtenidas para la conversión de 4-metoxibenzaldehído con varios catalizadores se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

Oxidación de 4-metoxibenzaldehído con varios catalizadores

	conv.	distribución de productos		
Catalizador	[%]	1a	2a	otros
A(Sn-Beta)2 %SnO ₂	49	63	35	2
B(Al-Beta)3 %Al ₂ O ₃	17	77	23	0
C(Beta)SiO ₂	0	—	—	—
—	0	—	—	—
D(Sn-MCM-41)9 %SnO ₂	25	45	42	13

Ejemplo 6

Se ensayó el catalizador A mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 5 con 4-metoxibenzaldehído y con agua oxigenada acuosa 50 % en peso (1.4 equivalentes) en dioxano (3.0 g) o en acetonitrilo (3.0 g) como disolvente.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Oxidación de 4-metoxibenzaldehído en dioxano y acetonitrilo usando como catalizador una zeolita Sn-Beta (muestra A)

	conv.	distribución de productos		
disolvente	[%]	1a	2a	otros
dioxano	43	77	23	0
MeCN	57	4	96	0

Ejemplo 7

Se ensayó el catalizador A mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 6 con 4-*n*-propoxibenzaldehído, con 4-metilbenzalaldehído y con benzaldehído. Después de 7 horas se determinó la conversión y la selectividad al formiato arílico correspondiente (1) y al fenol sustituido (2) y al ácido aromático correspondiente (3). Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Oxidación de varios aldehidos usando como catalizador una zeolita Sn-Beta (muestra A)

		conv.	distribución de productos			
substrato	disolvente	[%]	1	2	3	otros
4-metoxi-benzaldehido	dioxano	43	77	23	0	0
4-metoxi-benzaldehido	MeCN	57	4	96	0	0
4- <i>n</i> -propoxi-benzaldehido	dioxano	62	77	23	0	0
4- <i>n</i> -propoxi-benzaldehido	MeCN	82	13	87	0	0
4-methyl-benzaldehido	dioxano	26	29	44	23	4
4-methyl-benzaldehido	MeCN	22	2	18	35	16
benzaldehido	dioxano	8	0	0	100	0
benzaldehido	MeCN	19	0	0	100	0

Ejemplo 8

Se ensayó el catalizador A mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 5 con 2-metoxibenzaldehido a 90°C. Después de 7 horas se observó una conversión de un 24 % y una selectividad de un 60 % para el 2-metoxifenil formiato (1e) y una selectividad de un 25 % para el 2-metoxifenol (2e).

Ejemplo 9

Se ensayaron los catalizadores A y D mediante el procedimiento explicado en el Ejemplo 5 con 3,4-dimetoxibenzaldehido a 90°C. La actividad y la selectividad de los dos catalizadores para la conversión del 3,4-dimetoxibenzaldehido al 3,4-dimetoxifenil formiato (1f) y al 3,4-dimetoxifenol (2f) se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Oxidación de 3,4-dimetoxibenzaldehido usando como catalizadores las muestras A y D

		conversión	distribución de productos		
	Catalizador	[%]	1f	2f	otros
	A(Sn-Beta)2 %SnO ₂	9	92	0	8
	D(Sn-MCM-41)9 %SnO ₂	22	97	0	3

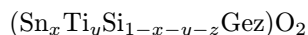
Ejemplo 10

Se ensayó el catalizador A para la oxidación selectiva del 4-metoxibenzaldehido sin disolvente según el procedimiento siguiente. En un matraz, se añadieron 50 mg de catalizador a una solución de 3.0 g de aldehido y 0.29 g de agua oxigenada acuosa (35 % en peso). Se calentó el matraz a 80°C y después de 1 hora se observó una conversión de un 91 % con respecto al agua oxigenada y una selectividad de un 97 % para el 4-metoxifenil formiato (1a) y una selectividad de un 2 % para el 4-metoxifenol (2a).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la conversión de aldehidos que comprende

5 poner en contacto un aldehido con agua oxigenada y con un catalizador, en condiciones de oxidación, **caracterizado** porque el catalizador es un tamiz molecular con poros de un diámetro de al menos 0,52 nm y tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



10 donde

x es una fracción molar del estaño y tiene un valor entre 0,001 y 0,1;

y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1; y

15 z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular tiene una estructura cristalina con un difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

20 3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C y durante un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas.

25 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una relación molar de agua oxigenada a aldehido entre 0,1 y 3.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el aldehido se selecciona del grupo formado por 4-metoxibenzaldehido, 2-metoxibenzaldehido, 4-propoxibenzaldehido, 4-metilbenzaldehido, benzaldehido y 3,4-dimetoxibenzaldehido.

30 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque z e y tienen el valor cero.

35 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado con una estructura de MCM-41.

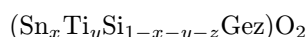
40 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado con una estructura de MCM-41, y el valor de y así como el valor de z es cero.

45 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado con una estructura de MCM-48.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado con una estructura de HMS.

50 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado con una estructura de SBA-15

13. Un método para usar un tamiz molecular con poros de un diámetro de al menos 0,52 nm y que
55 tiene una fórmula empírica en forma calcinada y deshidratada de



donde

60 x es una fracción molar del estaño; y tiene un valor entre 0,001 y 0,1;

y es una fracción molar de titanio y tiene un valor de cero a 0,1; y

z es la fracción molar del germanio y tiene un valor de cero a 0,08;

caracterizado porque dicho tamiz molecular se usa como catalizador en una reacción de conversión de un aldehído en presencia de agua oxigenada, para obtener un producto de reacción seleccionado entre ésteres correspondientes a dicho aldehído, ácidos correspondientes a dicho aldehído, y fenoles como productos de hidrólisis del éster correspondiente.

14. Un método según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el tamiz molecular se usa como catalizador en una reacción de un aldehído seleccionado del grupo formado por 4-metoxibenzaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 4-propoxibenzaldehído, 4-metilbenzalaldehído, benzaldehído y 3,4-dimetoxibenzaldehído.

15. Un método según la reivindicación 13, **caracterizado** porque en el tamiz molecular al menos uno de z e y tiene el valor cero.

16. Un método según la reivindicación 13, 14 ó 15, **caracterizado** porque el tamiz molecular se usa en una reacción de oxidación que se lleva a cabo a una temperatura entre 20°C y 150°C y durante un tiempo de contacto entre 10 minutos y 24 horas.

17. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado** porque el tamiz molecular se usa en una reacción que se lleva a cabo a una relación molar agua oxigenada a aldehído entre 0,1 y 3.

18. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado** porque el tamiz molecular tiene una estructura cristalina con el difractograma de rayos X correspondiente a una zeolita Beta.

19. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado** porque el tamiz molecular es un tamiz molecular mesoporoso ordenado.

20. Un método según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el tamiz molecular mesoporoso ordenado está seleccionado entre el grupo formado por tamices moleculares mesoporosos ordenados con estructura de MCM-41, tamices moleculares mesoporosos ordenados con estructura de MCM-41 donde el valor de y así como el valor de z es cero, tamices moleculares mesoporosos ordenados con estructura de MCM-48; tamices moleculares mesoporosos ordenados con estructura de HMS, y tamices moleculares mesoporosos ordenados con estructura de SBA-15.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 192 991

⑫ Nº de solicitud: 200200598

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 04.03.2002

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C07C 51/235, 51/285, B01J 29/04, C01B 39/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1010667 A (UOP LLC) 21.06.2000, página 4, líneas 32-53; reivindicación 11.	1-6,13-18
X	US 6306364 B (S. VALENCIA VALENCIA et al.) 23.10.2001, columna 4, líneas 37-67; reivindicación 4.	1-6,13-18
A	K. CHAUDARI et al. "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Mesoporous Tin-Containing Analogs of MCM-41", Journal of Catalysis, 1999, Vol. 183, Nº 2, páginas 281-291.	1,3-9, 13-17,19, 20
A	A. CORMA et al. "Sn-MCM-41. A Heterogeneous Selective Catalyst for the Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide", Chem. Commun., 2001, Vol. 21, páginas 2190-2191.	1,3-9, 13-17,19, 20
A	WO 0181291 A (UOP LLC) 01.11.2001, todo el documento.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.07.2003

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/1